

1/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011088399

WPI Acc No: 1997-066323/199707

**Washing compsn. inhibiting colour transfer - contg. surfactant,  
polyvinyl pyrrolidone and active oxygen bleach, with low content of  
nonionic surfactant**

Patent Assignee: HENKEL KGAA (HENK )

Inventor: POCHANDKE W; SANDKUEHLER P; SMULDERS E

Number of Countries: 017 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19524451	A1	19970109	DE 1024451	A	19950707	199707 B
WO 9703166	A1	19970130	WO 96EP2847	A	19960629	199711
EP 850292	A1	19980701	EP 96924815	A	19960629	199830
			WO 96EP2847	A	19960629	
EP 850292	B1	20010411	EP 96924815	A	19960629	200121
			WO 96EP2847	A	19960629	
DE 59606783	G	20010517	DE 506783	A	19960629	200128
			EP 96924815	A	19960629	
			WO 96EP2847	A	19960629	
ES 2156285	T3	20010616	EP 96924815	A	19960629	200141

Priority Applications (No Type Date): DE 1024451 A 19950707

Cited Patents: EP 508034; EP 628624; EP 653480

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 19524451	A1		8	C11D-001/83	
-------------	----	--	---	-------------	--

WO 9703166	A1 G	28	C11D-003/00		
------------	------	----	-------------	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC  
NL PT SE

EP 850292	A1 G	C11D-003/00	Based on patent WO 9703166
-----------	------	-------------	----------------------------

Designated States (Regional): AT BE DE ES FR IT NL

EP 850292	B1 G	C11D-003/00	Based on patent WO 9703166
-----------	------	-------------	----------------------------

Designated States (Regional): AT BE DE ES FR IT NL

DE 59606783	G	C11D-003/00	Based on patent EP 850292
-------------	---	-------------	---------------------------

Based on patent WO 9703166

ES 2156285	T3	C11D-003/00	Based on patent EP 850292
------------	----	-------------	---------------------------

Abstract (Basic): DE 19524451 A

A washing compsn. which inhibits transfer of colour contains (a) surfactant, (b) polyvinylpyrrolidone, (c) an active O<sub>2</sub> bleach and (d) up to 8 wt.% of nonionic surfactant.

Also claimed is the process for inhibiting colour transfer, wherein coloured textiles are washed, alone or with white textiles, in a liquor contg. at least for a time (pref. 5-90, esp. 10-70 mins.) 0.1-1 g/l (0.05-0.2 g/l) of polyvinylpyrrolidone and 0.01-0.2 g/l (0.03-0.15 g/l) of active O<sub>2</sub>, pref. at up to 60 (30-60) deg. C. Pref. the effect of active O<sub>2</sub> is reinforced by in situ formation of peroxycarboxylic acids in the liquor from bleaching agent and bleach activator.

USE - Use of the compsn. to wash coloured washing, to prevent change in colour and to inhibit transfer of colour in washing whites or washing of other colour (claimed).

Dwg.0/0

Derwent Class: A14; A97; D25; E19

International Patent Class (Main): C11D-001/83; C11D-003/00

International Patent Class (Additional): C08L-039/06; C11D-003/37;





**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C11D 3/00, 3/39, 3/395, 3/37</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/03166</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 30. Januar 1997 (30.01.97)		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/02847 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 29. Juni 1996 (29.06.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 24 451.6      7. Juli 1995 (07.07.95)      DE  <b>(71) Anmelder:</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder:</b> SANDKÜHLER, Peter; Zum Lerchenfeld 9, D- 41812 Erkelenz (DE). POCHANDKE, Winfried; Hegel- strasse 19, D-40789 Monheim (DE). SMULDERS, Eduard; Menzelweg 15, D-40724 Hilden (DE).</td><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></td></tr></table>			<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/02847 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 29. Juni 1996 (29.06.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 24 451.6      7. Juli 1995 (07.07.95)      DE  <b>(71) Anmelder:</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder:</b> SANDKÜHLER, Peter; Zum Lerchenfeld 9, D- 41812 Erkelenz (DE). POCHANDKE, Winfried; Hegel- strasse 19, D-40789 Monheim (DE). SMULDERS, Eduard; Menzelweg 15, D-40724 Hilden (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/02847 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 29. Juni 1996 (29.06.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 24 451.6      7. Juli 1995 (07.07.95)      DE  <b>(71) Anmelder:</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder:</b> SANDKÜHLER, Peter; Zum Lerchenfeld 9, D- 41812 Erkelenz (DE). POCHANDKE, Winfried; Hegel- strasse 19, D-40789 Monheim (DE). SMULDERS, Eduard; Menzelweg 15, D-40724 Hilden (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
<b>(54) Title:</b> COLOUR TRANSFER-INHIBITING WASHING AGENT  <b>(54) Bezeichnung:</b> FARBÜBERTRAGUNGSINHIBIERENDES WASCHMITTEL  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns colour transfer-inhibiting washing agents whose object is to optimize the washing process by minimizing colour transfer, maximizing colour shade maintenance and maximizing cleaning performance. This object is substantially achieved by lowering the content of non-ionic surfactant to amounts of at most 8 wt %. The agents can be used in processes for preventing changes in colour shades and for inhibiting colour transfer to white or differently-coloured laundry when washing coloured laundry, alone or combined with white laundry, in aqueous, surfactant-containing liquor.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Bei farbübertragungsinhibierenden Waschmitteln sollte eine Optimierung in Hinblick auf eine Minimierung der Farbübertragung und eine Maximierung der Farbtonerhaltung sowie eine Maximierung der Reinigungsleistung vorgenommen werden. Dies gelang im wesentlichen durch die Absenkung des Gehaltes an nichtionischem Tensid auf Mengen bis zu höchstens 8 Gew.-%. Die Mittel können in Verfahren zur Verhinderung von Farbtönenänderungen und zur Inhibierung der Farbübertragung auf weiße oder andersfarbige Wäsche beim Waschen von farbiger Wäsche, allein oder in Kombination mit weißer Wäsche, in wäßriger, tensidhaltiger Flotte verwendet werden.</p>				

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

"Farbübertragungsinhibierendes Waschmittel"

Die Erfindung betrifft ein Waschmittel zur Anwendung in Waschverfahren für Buntwäsche, das Farbübertragungsinhibitor und Bleichmittel sowie gegebenenfalls Bleichaktivator enthält, ein Verfahren zum Waschen von farbiger Wäsche, ein Verfahren zur Verhinderung von Farbtonänderungen und zur Inhibierung der Farbübertragung sowie die Verwendung der genannten Waschmittel in derartigen Verfahren.

Waschmittel zur Anwendung in Haushaltswaschverfahren für Buntwäsche, sogenannte Color-Waschmittel, sind in aller Regel frei von Bleichmitteln, um die oxidative Schädigung der Textilfarbstoffe zu vermeiden. Insbesondere nach mehrfachen Wäschen besteht ansonsten die Gefahr, daß die Erhaltung des Farbtons der Buntwäsche beeinträchtigt wird, wenn es zur Oxidation des Farbstoffs an der Oberfläche der Textilien kommt. Andererseits ist der Einsatz von Bleichmittelsystemen, das heißt von Kombinationen aus Aktivsauerstoffverbindungen mit unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltenden Bleichaktivatoren, in Waschmitteln äußerst wünschenswert, da durch die Bleichwirkung an Wäscheschmutz die Reinigungsleistung des Waschmittels erhöht wird und die Bleichmittel zudem vergrauungsinhibierend, keimtötend und geruchstilgend wirken können, so daß durch ihren Einsatz zusätzlich die Hygiene beim Waschen erhöht wird.

Color-Waschmittel enthalten normalerweise Wirkstoffe zur Farbübertragungsinhibierung, um das Verfärben von Wäscheteilen, das heißt eine Übertragung von Farbstoffen, die von der Buntwäsche abgelöst worden sind und in die Waschflotte gelangen, auf andersfarbige Textilien zu verhindern. Man nimmt an, daß derartige Farbübertragungsinhibitoren die Farbstoffe stabilisierend komplexieren und in der Waschflotte halten. Zu den besonders wirksamen Farbübertragungsinhibitoren gehört bekanntermaßen Polyvinylpyrrolidon.

Bereits mehrfach, zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 628 624 und EP 653 480, ist vorgeschlagen worden, üblichen Vollwaschmitteln, die eine Kombination aus peroxidischem Bleichmittel, beispielsweise Perborat oder Percarbonat, mit Bleichaktivator, beispielsweise N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), enthalten, geringe Mengen, beispielsweise bis zu 1 Gew.-%, Polyvinylpyrrolidon zuzusetzen.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 43 12 648 ist ein Waschmittel mit verfärbungsinhibierenden Eigenschaften bekannt, das mehr als 8 Gew.-% an nichtionischem Tensid, 10 Gew.-% bis 80 Gew.-% Builder und 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon sowie bis zu 10 Gew.-% Peroxobleichmittel enthält. Ein solches Mittel kann auch Bleichaktivatoren enthalten.

Aufbauend auf diesem Stand der Technik wurde im Rahmen von weitergehenden Untersuchungen gefunden, daß überraschenderweise eine Minimierung der Farbübertragung und eine Maximierung der Farbtonerhaltung sowie eine Maximierung der Reinigungsleistung erreicht werden kann, wenn man die Menge an nichtionischem Tensid absenkt und gegebenenfalls bestimmte Mengen an Bleichaktivator einarbeitet.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbübertragungsinhibierendes Waschmittel, enthaltend Tensid, Polyvinylpyrrolidon und Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es nichtionisches Tensid nur in Mengen bis zu 8 Gew.-% enthält.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein farbübertragungsinhibierendes Waschmittel, enthaltend nichtionisches Tensid in Mengen bis zu 8 Gew.-%, Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis und Polyvinylpyrrolidon, welches zusätzlich unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltenden Bleichaktivator enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von Bleichaktivator zu Polyvinylpyrrolidon unter 5, vorzugsweise unter 4 und insbesondere im Bereich von 0,5 bis 3,5 beträgt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Waschen von farbiger Wäsche, allein oder in Kombination mit weißer Wäsche, in wäßriger, tensidhaltiger Flotte, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die

Waschflotte zumindest zeitweise eine Konzentration an Polyvinylpyrrolidon im Bereich von 0,01 g/l bis 1 g/l, insbesondere von 0,05 g/l bis 0,2 g/l, und eine Konzentration an Aktivsauerstoff im Bereich von 0,01 g/l bis 0,2 g/l, insbesondere von 0,03 g/l bis 0,15 g/l aufweist.

Eine Modifikation eines derartigen Verfahrens besteht in einem Verfahren zur Verhinderung von Farbtonänderungen und zur Inhibierung der Farbübertragung auf weiße oder andersfarbige Wäsche beim Waschen von farbiger Wäsche, allein oder in Kombination mit weißer Wäsche, in wäßriger, tensidhaltiger Flotte, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Waschflotte zumindest zeitweise eine Konzentration an Polyvinylpyrrolidon im Bereich von 0,01 g/l bis 1 g/l, insbesondere von 0,05 g/l bis 0,2 g/l, und eine Konzentration an Aktivsauerstoff im Bereich von 0,01 g/l bis 0,2 g/l, insbesondere von 0,03 g/l bis 0,15 g/l aufweist.

Vorzugsweise werden in diesen Verfahren die Konzentrationen an Polyvinylpyrrolidon und Aktivsauerstoff in der Waschflotte über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 90 Minuten, insbesondere von 10 Minuten bis 70 Minuten aufrechterhalten. Dabei kann die Wirkung des Aktivsauerstoffs durch die in-situ-Bildung von Peroxocarbonsäure in der Waschflotte aus Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis und Bleichaktivator verstärkt werden. Vorzugsweise werden die genannten Verfahren so durchgeführt, daß die Waschflotte eine Temperatur von bis zu 60 °C, insbesondere im Bereich von 30 °C bis 60 °C aufweist. Bevorzugt ist die Verwendung erfindungsgemäßer Mittel in derartigen Verfahren, doch können die Komponenten auch einzeln oder in nicht erfindungsgemäßen Kombinationen in die vorzugsweise in einer Haushalts- waschmaschine befindliche Flotte dosiert werden.

Farbübertragungsinhibierendes Polyvinylpyrrolidon ist in erfindungsgemäßen Mitteln, die flüssig, pastenförmig oder fest, worunter in nicht abschließender Aufzählung sowohl pulverförmige als auch kompaktierte, extrudierte und tablettierte Mittel verstanden werden sollen, sein können, vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% enthalten. Es weist vorzugsweise eine Molmasse im Bereich von 5 000 bis 4 000 000, insbesondere im Bereich von 10 000 bis 100 000 auf. Brauchbar sind sowohl die beispielsweise aus der europäischen

Patentanmeldung EP 262 897 bekannten Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten von 15 000 bis 50 000 wie auch die aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/06098 bekannten Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten über 1 000 000, insbesondere von 1 500 000 bis 4 000 000. Gewünschtenfalls können in den Mitteln zusätzlich weitere farbübertragungsinhibierende Substanzen enthalten sein, beispielsweise die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 28 14 287 oder DE 38 03 630 oder den internationalen Patentanmeldungen WO 94/10281, WO 94/26796, WO 95/03388 und WO 95/03382 bekannten N-Vinylimidazol/N-Vinylpyrrolidon-Copolymere, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 28 14 329 bekannten Polyvinylloxazolidone, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 610 846 bekannten Copolymere auf Basis von Vinylmonomeren und Carbonsäureamiden, die aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/09194 bekannten pyrrolidongruppenhaltigen Polyester und Polyamide, die aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/29422 bekannten gepfropften Polyamidoamine und Polyethylenimine, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 43 28 254 bekannten Polymere mit Amidgruppen aus sekundären Aminen, die aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/02579 oder der europäischen Patentanmeldung EP 135 217 bekannten Polyamin-N-Oxid-Polymere, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 584 738 bekannten Polyvinylalkohole, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 584 709 bekannten Copolymere auf Basis von Acrylamidoalkenylsulfonsäuren, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 630 964 bekannten Mangankomplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 596 187 bekannten Porphin-, Porphyrin- oder Phthalocyanin-Komplexe und/oder enzymatische Systeme, wie sie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18687 und WO 91/05839 bekannt sind.

Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis sind im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in Mengen von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 6 Gew.-% bis 15 Gew.-% enthalten. Zu den in Betracht kommenden Bleichmitteln gehören die in Waschmitteln in der Regel verwendeten Persauerstoffverbindungen wie Wasserstoffperoxid sowie Perborat, das als Tetra- oder Monohydrat vorliegen kann, Percarbonat, Perpyrophosphat und Persilikat, die als Alkalisalze, üblicherweise als Natriumsalze vorliegen. Vorzugsweise wird Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat-Monohydrat und/oder Alkalipercarbonat eingesetzt.

Unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltender Bleichaktivator ist, falls vorhanden, in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 7 Gew.-% enthalten. Zu derartigen Bleichaktivatoren gehören die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, wie sie beispielsweise aus den deutschen Patentanmeldungen DE 14 67 582 oder DE 43 38 920 bekannt sind, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide, Cyanurate und Lactame, wie die beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/00626 bekannten N-Acyl-Valerolactame oder die beispielsweise aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28103 und WO 94/28105 bekannten N-Acyl-Caprolactame, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isononanoyl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose. Brauchbar sind auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 43 38 922 bekannten Pyroglutaminsäureederivate. Vorzugsweise wird der Bleichaktivator aus den unter Perhydrolysebedingungen lineare oder verzweigtkettige aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Peroxocarbonsäure mit 2 bis 12 C-Atomen abspaltenden Verbindungen und deren Gemischen ausgewählt. Die Bleichaktivatoren, insbesondere zum Einsatz in festen beziehungsweise pulverförmigen Mitteln, können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Perverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, wie es beispielsweise nach dem in der europäischen Patentschrift EP 037 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, und/oder granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, wie es nach dem in der deutschen Patentschrift DD 255 884 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, besonders bevorzugt ist.

In den weiteren Inhaltsstoffen der Mittel ist man nicht beschränkt, wobei jedoch, da es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um solche zur Anwendung in Waschverfahren für Buntwäsche handelt, sie vorzugsweise frei von optischen Aufhellern sind.

Tenside, insbesondere anionische und/oder nichtionische Tenside, können gewünschtenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln, vorzugsweise in Mengen von insgesamt 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 12 Gew.-% bis 24 Gew.-%, enthalten sein, wobei darauf zu achten ist, daß die Menge an nichtionischem Tensid die genannte Obergrenze von 8 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, nicht übersteigt.

Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 14 und insbesondere zwischen 6 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate, primärer Alkohole mit linearen, insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Resten sowie deren Gemische. Außerdem sind entsprechende Alkoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, verwendbar. Darüberhinaus kommen die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Insertionsprodukte von Fettsäurealkylestern, wie sie gemäß dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 angegebenen Verfahren hergestellt werden können, sowie Fettsäurepolyhydroxyamide, wie sie gemäß den Verfahren der US-amerikanischen Patentschriften US 1 985 424, US 2 016 962 und US 2 703 798 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 92/06984 hergestellt werden können, in Betracht. Zur Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Mittel geeignete nichtionische Tenside vom sogenannten Alkylpolyglykosid-Typ sind Verbindungen der allgemeinen Formel  $(G)_n-OR^1$ , in der  $R^1$  einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykoseeinheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten. Bei der Glykosidkomponente  $(G)_n$  handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose, Ga-

laktose, Talose, Gulose, Altrose, Allose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den sogenannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad  $n$  nimmt als analytisch zu ermittelnde Größe im allgemeinen gebrochene Zahlenwerte an; er liegt bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Glykosiden unter einem Wert von 1,5, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4. Bevorzugter Monomer-Baustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose. Der Alkyl- oder Alkenylteil  $R^1$  der Glykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Glykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind auch in diesem Fall insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen  $R^1$ =Dodecyl und  $R^1$ =Tetradecyl. Nichtionisches Tensid ist in einem erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in Mengen von 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, insbesondere von 3 Gew.-% bis 7 Gew.-% enthalten.

Erfindungsgemäße Mittel können stattdessen oder zusätzlich weitere Tenside, vorzugsweise synthetische Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, in Mengen von vorzugsweise bis zu 22 Gew.-%, insbesondere von 7 Gew.-% bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Als für den Einsatz in derartigen Mitteln besonders geeignete synthetische Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigt-kettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Die Alkyl- und Alkenylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Derartige Alkyl- und/oder

Alkenylsulfate sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 7 Gew.-% bis 18 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 15 Gew.-% enthalten.

Zu den einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören auch die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 1 bis 30, insbesondere 2 bis 10 Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül. Zu den geeigneten Aniontensiden vom Sulfonat-Typ gehören die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen  $\alpha$ -Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfofettsäuren.

Falls sowohl nichtionisches Tensid wie auch synthetisches Aniontensid enthalten ist, beträgt deren Gewichtsverhältnis im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise 1:8 bis 1:2, insbesondere 1:6 bis 1:3.

Als weitere fakultative tensidische Inhaltsstoffe kommen Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuregemischen, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifen geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% aus gesättigten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäureseifen und zu bis 50 Gew.-% aus ungesättigten Seifen, beispielsweise Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise ist Seife in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% enthalten. Insbesondere in flüssigen Mitteln können jedoch auch höhere Seifenmengen von in der Regel bis zu 15 Gew.-% enthalten sein.

Zu den sonstigen fakultativ in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Inhaltsstoffen gehören oft als "soil-release"-Wirkstoffe bezeichnete schmutzablösevermögende Substanzen. Unter diese sind Copolyester zu rechnen, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten und die wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu

Polyesterfasern beim Waschen von Textilien aus diesem Material besonders wirksam sind, aber auch bei Geweben aus anderem Material die erwünschte Wirkung zeigen können. Schmutzablösevermögende Copolyester der genannten Art wie auch ihr Einsatz in Waschmitteln sind seit langer Zeit bekannt. So beschreibt zum Beispiel die deutsche Offenlegungsschrift DT 16 17 141 ein Waschverfahren unter Einsatz von Polyethylenterephthalat-PolyoxyethylenglykolCopolymeren. Die deutsche Offenlegungsschrift DT 22 00 911 betrifft Waschmittel, die Niotensid und ein Mischpolymer aus Polyoxyethylenglykol und Polyethylenterephthalat enthalten. In der deutschen Offenlegungsschrift DT 22 53 063 sind saure Textilausrüstungsmittel genannt, die ein Copolymer aus einer dibasischen Carbonsäure und einem Alkylen- oder Cycloalkylenpolyglykol sowie gegebenenfalls einem Alkylen- oder Cycloalkylenglykol enthalten. Aus dem europäischen Patent EP 185 427 sind Methyl- oder Ethylgruppen-endverschlossene Polyester mit Ethylen-und/oder Propylenterephthalat- und Polyethylenoxid-terephthalat-Einheiten und Waschmittel, die derartiges Soil-release-Polymer enthalten, bekannt. Das europäische Patent EP 241 984 betrifft einen Polyester, der neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten auch substituierte Ethyleneinheiten sowie Glycerineinheiten enthält. Derartige soil-release-Polyester sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,25 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% enthalten.

Zu den weiteren möglichen Inhaltsstoffen erfindungsgemäßer Mittel gehören wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Builder, insbesondere ausgewählt aus Alkalialumosilikat, kristallinem oder amorphem Alkalisilikat, monomeres Polycarboxylat, polymeres Polycarboxylat und deren Mischungen. Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise 20 Gew.-% bis 45 Gew.-% wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören insbesondere solche aus der Klasse der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie der polymeren (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbon-

säurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. In derartige Polymere kann als Monomer auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure eingehen, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Polymere enthalten dann 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz derartiger dritter Monomere werden vermutlich Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für eine gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200000, vorzugsweise zwischen 200 und 50000 und

insbesondere zwischen 3000 und 10000 auf. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, verwendet und können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden.

Derartige organische Buildersubstanzen sind vorzugsweise in Mengen bis zu 15 Gew.-%, insbesondere bis zu 12 Gew.-% und besonders bevorzugt von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% enthalten. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt.

Als anorganische Buildermaterialien werden insbesondere wasserunlösliche, wasserdispergierbare, kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 35 Gew.-%, vorzugsweise von 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Alkalialumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, Zeolith P und gegebenenfalls Zeolith X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline oder amorphe Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch miteinander vorliegen können. Die in den Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO<sub>2</sub> von 1:1,1 bis 1:12 auf. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> von 1:2 bis 1:2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil(R) im Handel erhältlich. Solche mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen

Formel  $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von erfindungsgemäßen Waschmitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, eingesetzt. Der Gehalt an Alkalisilikaten beträgt, insbesondere bei festen erfindungsgemäßen Mitteln, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% und insbesondere 7 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt der Gehalt an Alkalisilikat vorzugsweise 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% und insbesondere 7 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, beträgt dann vorzugsweise 1:2 bis 2:1.

Zusätzlich können die Mittel weitere in Waschmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Aminohydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyphosphonsäuren, Vergrauungsinhibitoren,

beispielsweise Celluloseether, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, und Lösungsmittel sowie Farb- und Duftstoffe.

Lösungsmittel, die insbesondere in flüssigen erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden, sind neben Wasser vorzugsweise solche, die wasser-mischbar sind. Zu diesen gehören die niederen Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, iso-Propanol, und die isomeren Butanole, Glycerin, niedere Glykole, beispielsweise Ethylen- und Propylenglykol, und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether.

Als gegebenenfalls enthaltene Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Betracht. Vorzugsweise werden aus Pilzen oder Bakterienstämmen gewonnene enzymatische Wirkstoffe eingesetzt. Sie können in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen werden. Proteasen sind im Handel beispielsweise unter den Namen BLAP(R), Savinase(R), Esperase(R), Maxatase(R), Optimase(R), Alcalase(R), Durazym(R) oder Maxapem(R) erhältlich. Die einsetzbare Lipase kann zum Beispiel aus *Humicola lanuginosa*, aus *Pseudomonas*-Arten, aus *Fusarium*-Arten, aus *Rhizopus*-Arten oder aus *Aspergillus*-Arten gewonnen werden. Geeignete Lipasen sind beispielsweise unter den Namen Lipolase(R), Lipozym(R), Lipomax(R), Amano(R)-Lipase, Toyo-Jozo(R)-Lipase, Meito(R)-Lipase und Diosynth(R)-Lipase im Handel erhältlich. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl(R), Duramyl(R) und Termamyl(R) handelsüblich. Die einsetzbare Cellulase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist. Derartige Cellulasen sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 265 832, EP 269 977, EP 270 974, EP 273 125 sowie EP 339 550 bekannt. Handelsübliche Cellulasen sind Celluzyme(R) und Carezyme(R) der Firma Novo Nordisk sowie KAC(R) der Firma Kao.

Zu den gegebenenfalls, insbesondere in flüssigen Mitteln vorhandenen üblichen Enzymstabilisatoren gehören Aminoalkohole, beispielsweise Mono-,

Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 376 705 und EP 378 261 bekannt, Borsäure bzw. Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 451 924 bekannt, Borsäureester, wie beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/11215 oder der europäischen Patentanmeldung EP 511 456 bekannt, Boronsäurederivate, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 583 536 bekannt, Calciumsalze, beispielsweise die aus der europäischen Patentschrift EP 28 865 bekannte Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 378 262 bekannt, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 080 748 oder EP 080 223 bekannt.

Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behenseife, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüberhinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können. Zum Einsatz in partikelförmigen Mitteln sind derartige Schauminhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 34 36 194, den europäischen Patentanmeldungen EP 262 588, EP 301 414, EP 309 931 oder der europäischen Patentschrift EP 150 386 beschrieben.

Ferner kann ein erfindungsgemäßes Mittel Vergrauungsinhibitoren enthalten. Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen der Fasern zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet.

Die Herstellung flüssiger erfindungsgemäßer Mittel bereitet keinerlei Probleme und kann durch einfaches Vermischen ihrer Inhaltsstoffe erfolgen.

Die Herstellung teilchenförmiger erfindungsgemäßer Mittel kann in einfachster Weise durch Vermischen der Einzelpartikel in einem üblichen Mischer, insbesondere einem Trommel-, Rollen-, Band- oder Freifallmischer erfolgen, wobei fakultative sonstige pulverförmige Bestandteile und gewünschtenfalls auch flüssige beziehungsweise verflüssigte Bestandteile, zu denen insbesondere nichtionische Tenside, aber auch Farb- und Duftstoffe gehören, durch Aufsprühen zugemischt werden können. Es ist bevorzugt, die thermisch belastbaren Komponenten in im Prinzip bekannter Weise durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Aufschlämmung in ein teilchenförmiges Produkt zu überführen und dieses gegebenenfalls mit thermisch empfindlichen Bestandteilen, zu denen insbesondere die Bleichmittel zu rechnen sind, zu vermischen. Auch der Einsatz bekannter Extrusions- und/oder Garnulationsverfahren ist zur Herstellung von erfindungsgemäßen teilchenförmigen Mitteln oder deren Teilprodukten möglich.

Erfindungsgemäße granulare Waschmittel mit hohem Schüttgewicht können vorzugsweise gemäß dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 hergestellt werden. Dabei handelt es sich um das strangförmige Verpressen eines homogenen Vorgemisches aus Waschmittelinhaltsstoffen über Lochformen, welche vorzugsweise eine Öffnungsweite von 0,5 mm bis 5 mm aufweisen, anschließendes Zerkleinern des Extrudats und nachfolgende Behandlung in einem Rondiergerät, was zu weitgehend einheitlich kugelförmigen Produkten führt. Man erhält durch den verdichtenden Extrusionsschritt granulare Partikel mit Schüttgewichten von in der Regel 700 g/l bis 1050 g/l. Diese können komplette Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittel sein oder Bestandteile derartiger Mittel, die durch Zumischen üblicherweise nicht co-extrudierbarer weiterer Komponenten, beispielsweise fester oder in fester Form konfektionierter Schaumregulatoren oder Enzyme, komplettiert werden.

## Beispiele

Ein pulverförmiges Waschmittel (BW) der in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung wurde mit allein und nach Zusatz von 1,2 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon mit einer mittleren molaren Masse von ca. 40 000 (V1), 8 Gew.-% Perboratmonohydrat und 2 Gew.-% TAED (V2), 1,2 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon und 8 Gew.-% Perboratmonohydrat (M1) sowie 1,2 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon, 8 Gew.-% Perboratmonohydrat und 2 Gew.-% TAED (M2) auf das Vermögen zur Verhinderung des "Anblutens" (Übertragung von Textilfarbe von gefärbtem Textil auf weißes Textil bei der gemeinsamen Wäsche) getestet. Dazu wurde jeweils weißes Baumwollgewebe zusammen mit dem in den Tabellen 2 und 3 angegebenen gefärbten Baumwolltextil (jeweils ladenneue, zuvor ungewaschene Textilien) gewaschen und nach Trocknen die Farbtonänderung (dE) des weißen Gewebes gemessen. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Wäschen bei 40 °C, in Tabelle 3 die der Wäsche bei 60 °C angegeben.

Tabelle 1: Zusammensetzung [Gew.-%]

	BW
Na-Dodecylbenzolsulfonat	13
Niotensid <sup>a)</sup>	1
Niotensid <sup>b)</sup>	5
Seife	2
Citronensäure	3
polymeres Polycarboxylat	4
Zeolith Na-A	38
Natriumsilikat	1
Natriumcarbonat	13
Wasser und Natriumsulfat auf 100	

a) 5-fach ethoxylierter C<sub>16/18</sub>-Fettalkohol

b) 7-fach ethoxylierter C<sub>12/18</sub>-Fettalkohol

Tabelle 2: Anbluten [dE] nach Wäsche bei 40 °C

gefärbtes Textil	BW	V1	V2	M1	M2
Jeanshose, dunkelbraun	16,1	14,4	16,2	13,7	12,6
Jeanshose, brombeer	12,6	5,7	12,8	4,6	4,3
Cordhose, rot	7,1	4,7	6,9	5,5	4,8

Tabelle 3: Anbluten [dE] nach Wäsche bei 60 °C

gefärbtes Textil	BW	V1	V2	M1	M2
Sweatshirt, dunkelgrün	13,5	14,8	14,9	13,1	11,9
Jeanshose, brombeer	21,1	9,6	22,7	9,4	9,4
Badetuch, blau	37,8	17,3	18,3	16,5	15,3

Man erkennt, daß die erfindungsgemäßen Mittel (M1 und M2) signifikant bessere Farbübertragungsinhibierungsleistung aufweisen, als die Mittel, welche die Kombination aus Bleichmittel und Polyvinylpyrrolidon nicht enthalten.

**Patentansprüche**

1. Farbübertragungsinhibierendes Waschmittel, enthaltend Tensid, Polyvinylpyrrolidon und Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis, dadurch gekennzeichnet, daß es nichtionisches Tensid in Mengen bis zu 8 Gew.-% enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltenden Bleichaktivator enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von Bleichaktivator zu Polyvinylpyrrolidon unter 5, vorzugsweise unter 4 und insbesondere im Bereich von 0,5 bis 3,5 beträgt.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyvinylpyrrolidon eine Molmasse im Bereich von 5 000 bis 4 000 000, insbesondere im Bereich von 10 000 bis 100 000 aufweist.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 6 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis aus Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkalipercarbonat und deren Mischungen ausgewählt wird.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 7 Gew.-% Bleichaktivator enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator aus den unter Perhydrolysebedingungen lineare oder

verzweigt-kettige aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Peroxycarbonsäure mit 2 bis 12 C-Atomen abspaltenden Verbindungen und deren Gemischen ausgewählt wird.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es frei von optischem Aufheller ist.
10. Verfahren zum Waschen von farbiger Wäsche, allein oder in Kombination mit weißer Wäsche, in wäßriger, tensidhaltiger Flotte, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflotte zumindest zeitweise eine Konzentration an Polyvinylpyrrolidon im Bereich von 0,01 g/l bis 1 g/l, insbesondere von 0,05 g/l bis 0,2 g/l, und eine Konzentration an Aktivsauerstoff im Bereich von 0,01 g/l bis 0,2 g/l, insbesondere von 0,03 g/l bis 0,15 g/l aufweist.
11. Verfahren zur Verhinderung von Farbtonänderungen und zur Inhibierung der Farbübertragung auf weiße oder andersfarbige Wäsche beim Waschen von farbiger Wäsche, allein oder in Kombination mit weißer Wäsche, in wäßriger, tensidhaltiger Flotte, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflotte zumindest zeitweise eine Konzentration an Polyvinylpyrrolidon im Bereich von 0,01 g/l bis 1 g/l, insbesondere von 0,05 g/l bis 0,2 g/l, und eine Konzentration an Aktivsauerstoff im Bereich von 0,01 g/l bis 0,2 g/l, insbesondere von 0,03 g/l bis 0,15 g/l aufweist.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentrationen an Polyvinylpyrrolidon und Aktivsauerstoff über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 90 Minuten, insbesondere von 10 Minuten bis 70 Minuten aufrechterhalten werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkung des Aktivsauerstoffs durch die in-situ-Bildung von Peroxycarbonsäure in der Waschflotte aus Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis und Bleichaktivator verstärkt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflotte eine Temperatur von bis zu 60 °C, insbesondere im Bereich von 30 °C bis 60 °C aufweist.
15. Verwendung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in einem Verfahren zum Waschen von farbiger Wäsche oder zur Verhinderung von Farbtonänderungen und zur Inhibierung der Farbübertragung auf weiße oder andersfarbige Wäsche beim Waschen von farbiger Wäsche.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: nal Application No

PCT/EP 96/02847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 C11D3/00 C11D3/39 C11D3/395 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 628 624 (PROCTER & GAMBLE) 14 December 1994 cited in the application see page 17, line 35 - line 41; claims; examples IIG,H,,IIIB,C see page 11, line 33 - line 37 ---	1-13
X	EP,A,0 508 034 (PROCTER & GAMBLE) 14 October 1992 see claims; example IV ---	1-13
A	EP,A,0 653 480 (PROCTER & GAMBLE) 17 May 1995 cited in the application see page 11, line 2 - line 19; examples IIIA,C,D, see page 13, line 14 - line 15 -----	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 October 1996

Date of mailing of the international search report

14. 11. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02847

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0628624	14-12-94	EP-A- 0653480	17-05-95
		EP-A- 0587550	16-03-94
		EP-A- 0635566	25-01-95
		CA-A- 2176696	29-06-95
		CA-A- 2176697	29-06-95
		EP-A- 0736085	09-10-96
		WO-A- 9517495	29-06-95
		WO-A- 9517496	29-06-95
		AU-A- 7974394	29-05-95
		WO-A- 9513348	18-05-95
		AU-A- 4545693	14-02-94
		CA-A- 2140283	03-02-94
		CN-A- 1084211	23-03-94
		WO-A- 9402580	03-02-94
		US-A- 5458809	17-10-95
		AU-A- 7315094	20-02-95
		CA-A- 2167373	02-02-95
		WO-A- 9503382	02-02-95
<hr/>			
EP-A-0508034	14-10-92	AU-B- 663084	28-09-95
		AU-A- 1798692	17-11-92
		BR-A- 9205889	05-07-94
		CA-A- 2108164	13-10-92
		CN-A- 1067917	13-01-93
		JP-T- 6506721	28-07-94
		NO-A- 933603	10-12-93
		NZ-A- 242315	26-05-95
		TR-A- 26786	15-05-95
		AU-B- 665193	21-12-95
		AU-A- 1757992	17-11-92
		BR-A- 9205891	27-09-94
		CA-A- 2108165	13-10-92
		CN-A- 1066878	09-12-92
		DE-D- 69117490	04-04-96
		DE-T- 69117490	26-09-96
		EP-A- 0508358	14-10-92
		ES-T- 2083560	16-04-96
		JP-T- 6506497	21-07-94
		NO-A- 933644	02-12-93
		NZ-A- 242314	24-02-95

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02847

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0508034		SK-A- 110493	06-07-94
		WO-A- 9218597	29-10-92
		WO-A- 9218598	29-10-92
-----			
EP-A-0653480	17-05-95	AU-A- 7974394	29-05-95
		EP-A- 0628624	14-12-94
		WO-A- 9513348	18-05-95
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/02847

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C11D3/00 C11D3/39 C11D3/395 C11D3/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 628 624 (PROCTER & GAMBLE) 14.Dezember 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 17, Zeile 35 - Zeile 41; Ansprüche; Beispiele IIG,H,,IIIB,C siehe Seite 11, Zeile 33 - Zeile 37 ---	1-13
X	EP,A,0 508 034 (PROCTER & GAMBLE) 14.Oktober 1992 siehe Ansprüche; Beispiel IV ---	1-13
A	EP,A,0 653 480 (PROCTER & GAMBLE) 17.Mai 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 11, Zeile 2 - Zeile 19; Beispiele IIIA,C,D, siehe Seite 13, Zeile 14 - Zeile 15 -----	1-13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31.Oktober 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14. 11. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Loiselet-Taisne, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/02847

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0628624	14-12-94	EP-A- 0653480	17-05-95
		EP-A- 0587550	16-03-94
		EP-A- 0635566	25-01-95
		CA-A- 2176696	29-06-95
		CA-A- 2176697	29-06-95
		EP-A- 0736085	09-10-96
		WO-A- 9517495	29-06-95
		WO-A- 9517496	29-06-95
		AU-A- 7974394	29-05-95
		WO-A- 9513348	18-05-95
		AU-A- 4545693	14-02-94
		CA-A- 2140283	03-02-94
		CN-A- 1084211	23-03-94
		WO-A- 9402580	03-02-94
		US-A- 5458809	17-10-95
		AU-A- 7315094	20-02-95
		CA-A- 2167373	02-02-95
		WO-A- 9503382	02-02-95
EP-A-0508034	14-10-92	AU-B- 663084	28-09-95
		AU-A- 1798692	17-11-92
		BR-A- 9205889	05-07-94
		CA-A- 2108164	13-10-92
		CN-A- 1067917	13-01-93
		JP-T- 6506721	28-07-94
		NO-A- 933603	10-12-93
		NZ-A- 242315	26-05-95
		TR-A- 26786	15-05-95
		AU-B- 665193	21-12-95
		AU-A- 1757992	17-11-92
		BR-A- 9205891	27-09-94
		CA-A- 2108165	13-10-92
		CN-A- 1066878	09-12-92
		DE-D- 69117490	04-04-96
		DE-T- 69117490	26-09-96
		EP-A- 0508358	14-10-92
		ES-T- 2083560	16-04-96
		JP-T- 6506497	21-07-94
		NO-A- 933644	02-12-93
		NZ-A- 242314	24-02-95

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02847

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0508034		SK-A- 110493	06-07-94
		WO-A- 9218597	29-10-92
		WO-A- 9218598	29-10-92
-----			
EP-A-0653480	17-05-95	AU-A- 7974394	29-05-95
		EP-A- 0628624	14-12-94
		WO-A- 9513348	18-05-95
-----			